



⑰ Offenlegungsschrift
⑱ DE 31 37 765 A1

⑲ Int. Cl. 3:
G 01 N 1/28
G 01 N 27/62

⑳ Anmelder:
Bundesrepublik Deutschland, vertreten durch den
Bundesminister der Verteidigung, dieser vertreten durch
den Präsidenten des Bundesamtes für Wehrtechnik und
Beschaffung, 5400 Koblenz, DE

㉑ Aktenzeichen:
P 31 37 765.3
㉒ Anmeldetag:
23. 9.81
㉓ Offenlegungstag:
31. 3.83

DE 31 37 765 A1

㉔ Erfinder:
Odernheimer, Bernhard, Dipl.-Chem., 3042 Münster, DE

Behördenbesitz

㉕ Verfahren und Vorrichtung zur schnellen Detektion, Identifikation und Quantifikation von Spurenelementen in
Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern

Eine zweckmäßig selektiv sorbirende, standardisierte Sammelfläche wird dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Festkörper zur Probenahme, Anreicherung und gegebenenfalls gezielten chemischen Umsetzung der zu messenden Spurenkomponente durch Kontakt unter definierten Bedingungen ausgesetzt und anschließend zur Analyse des Sorbats und/oder seiner Umsetzungsprodukte an die beheizbare, von einem Trägergas hinterspülte Kontaktmembran des Eingangskopfes eines Analysengerätes geführt. Die dabei von der Sammelfläche quantitativ thermisch desorbiierenden Spurenkomponenten gelangen im Zuge eines Lösungs-, Diffusions- und Verdampfungsvorganges durch die Kontaktmembran in das Trägergas und werden von diesem durch eine Probenleitung oder eine gaschromatographische Trennsäule einem Gasanalysator, beispielsweise einem Massenspektrometer (MS), zugeführt. Die Erfindung bietet ein einfaches, universell verwendbares und extrem schnelles Probenahme- und Probeeinlaßverfahren für die qualitative und quantitative Spurenanalyse mittels Gaschromatographie (GC) und GC/MS-Kopplung. Das Verfahren kann mit besonderem Vorteil bei Routineanwendungen in der Umweltanalytik, Rückstands- und Lebensmittelanalytik, Prozeß- und Qualitätskontrolle, medizinisch-klinischen Analytik, Toxikologie, Mikrobiologie, Versuchstierkunde, Pharmakologie, Doping-Kontrolle, Kriminaltechnik und Gerichtsmedizin eingesetzt werden.

(31 37 765)

DE 31 37 765 A1

~~- 20 -~~Patentansprüche

1. Verfahren zur Probenahme, Detektion, Identifikation oder Quantifikation von Spurenkomponenten in Gasen, Flüssigkeiten, an Festkörpern oder in Oberflächenschichten, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine beheizbareträgergashinterspülte Kontaktmembran eines Eingangskopfes eines Gasanalysengerätes, der eine Probenleitung oder eine gaschromatographische Trennsäule nachgeschaltet ist, eine Sammelfläche aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sammelfläche bei einer niedrigen Temperatur dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Festkörper zur Probenahme oder Anreicherung der Spurenkomponenten ausgesetzt wird und daß die Spurenkomponente beim Kontakt mit der Sammelfläche mit der Kontaktmembran bei einer höheren Temperatur thermisch in das Trägergas desorbiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktmembran selbst als Sammelfläche fungiert.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasanalysengerät ein Massenspektrometer oder eine GC/MS-Kopplung ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine (mehrere) Sammelfläche(n) Bestandteil(e) einer Spürsonde zur Luftüberwachung sind, die im Wechsel an die Kontaktmembran geführt werden.

- 13 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Heranführung der Sammelfläche(n) automatisch gesteuert ist
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausheiztemperatur T_2 durch Heranführen eines auf T_2 befindlichen Deckels ausreichender Wärmekapazität augenblicklich erreicht wird und daß der Deckel die Sammelfläche an die Kontaktmembran drückt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß T_2 durch elektrisches Aufheizen der Kontaktmembran unter Verwendung des beschichteten Metallgewebes der Kontaktmembran als Heizleiter erreicht wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Totvolumina zwischen Sammelfläche und Kontaktmembran und/oder zwischen Kontaktmembran und Detektor sowie das Trägergas-Durchflußvolumen möglichst klein sind.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch gekennzeichnet durch eine Kontaktmembran, die eine möglich regelmäßige geometrische Umrißform aufweist, der das Trägergas so zugeleitet wird, daß es die Kontaktmembran von den Seitenkanten her zur Mitte hin überstreicht, wobei das Trägergas zunächst von einem Zuführungsrohr an der Unterseite einer Stützplatte für die Kontaktmembran an die Außenkanten der Kontaktmembran zugeführt wird und von dort aus zur Mitte der Kontaktmembran strömt, wobei in der geometrischen Mitte der Kontaktmembran eine Abführungsleitung für das Trägergas vorgesehen ist.

- 14 -

- 14 -

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktmembran kreisförmig ausgebildet ist.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Kontaktmembran eine Sammelfläche aufgebracht ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sammelfläche aus mit Silikon/ummi belegtem Inertgewebe, Glasfasern, Filterpapier oder Glasfaser-Filterpapier, absorbierend belegtem Metallblech oder Glasplatten besteht.
14. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächengestalt der Sammelfläche der Oberflächengestalt der Kontaktmembran angepaßt ist.

22. September 1981
Ha/G

Bernhard Odernheimer, Jägerhof 4, 3042 Münster

Verfahren und Vorrichtung zur schnellen Detektion, Identifikation und Quantifikation von Spurenelementen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

Es ist bekannt, geringste Spuren organischer Substanzen in Gasen beispielsweise Luft, in Flüssigkeiten, beispielsweise Wasser, sowie in und an Festkörpern dadurch zu erfassen, daß man die Spurenkomponenten durch Lösungsmittlextraktion, durch Adsorptio mittels Gradienten- und Sorptionsrohr (gefüllt z.B. mit Tenax-GC, XAD-2, Aktivkohle, etc. als Sorbentien) oder durch Ausfrieren anreichert. Bei heterogenen Systemen, beispielsweise Schwebstoffen in Luft oder Wasser, sind Filter zur Probenahme verwendbar, die nach Beladung einer Lösungsmittlextraktion unterworfen werden.

Spuren, die an Gradienten- oder Sorptionsrohren aus einem Gas adsorptiv angereichert wurden, können gegebenenfalls mit Hilfe einer relativ einfachen Pneumatik durch direktes Ausheizen der Spuren in ein Trägergas desorbiert und dem Gasdetektor zugeführt werden.

In den meisten Fällen ist jedoch eine arbeitsintensive, komplizierte, oft mit Probenverlust durch Verflüchtigung oder Zersetzung verbundene Probenvorbereitung vor Eingabe in das Analysengerät erforderlich, die ein hohes Maß an Sorgfalt und Erfahrung verlangt. Ist das Analysengerät ein Gaschromatograph oder eine GC/MS-Kopplung, so muß die Probe z.B. mittels In-

5
- 2 -

jektionsspritze durch ein Septum zur Verdampfung von Lösungsmittel und darin enthaltener Spurenkomponente auf den Trennsäuleneingang gebracht werden.

Die Nachteile der beschriebenen Prozeduren, insbesondere bei Routineanalysen mit großem Probendurchsatz, sind ebenfalls bekannt. Daher ist versucht worden, flüchtige Spurenkomponenten in Gasen, Flüssigkeiten, wässrigen Schlämmen und festen Granulaten oder Pulvern mit Hilfe von Diaphragmen und Membran-separatoren selektiv angereichert, diskontinuierlich oder kontinuierlich, in das Analysengerät einzubringen. Dabei wird über das Diaphragma/die Membran eine relative Anreicherung ohne Erhöhung des Partialdruckes der zu messenden Komponente nach Durchtritt durch die Membran/das Diaphragma erzielt. Im günstigsten Fall ist ihr Partialdruck dann gleich dem Partialdruck vor der Membran/dem Diaphragma.

Diese Verfahren zielen auf die diskontinuierliche Erfassung leichtflüchtiger Substanzen ab, wie niedere Alkohole, oder permanenter Gase, wie Sauerstoff und Kohlenmonoxid, die jeweils in relativ hoher Konzentration vorliegen (FR,A, 1573147/1969) oder verlangen bei kontinuierlichem Einsatz einen extrem empfindlichen Detektor, z.B. ein Massenspektrometer mit mehrstufigem, differentiell evakuiertem Membranseparatorsystem (DE,A,1673239/1970; DE,A,2022958/1970 und DE,A,2310264/1973).

In neueren Anmeldungen ist ein Eingangskopf beschrieben, der sich vorteilhaft für diskontinuierlichen Betrieb als GC-Einlaßsystem einsetzen lässt und die Injektion durch ein Septum überflüssig macht (DE,P,3009069.8/1980 und PCT/DE 81/00043/1981). Der Probeneinlaß erfolgt hier z.B. in der Weise, daß eine zu untersuchende Lösung sukzessive auf eine trägergasgespülte, auf relativ niedriger Temperatur T_1 befindliche Kontaktmembran

aufgebracht wird, wobei das Lösungsmittel verdampft und die in der Kontaktmembran nahezu verlustlos konzentrierten zu analysierenden Spurenkomponenten der Lösung erst durch Temperaturerhöhung auf T_2 in das Trägergas gelangen. Sind T_1 und T_2 dem gaschromatographischen Mobilitätsverhalten der Spurenkomponente angepaßt und das Trägergasdurchfluß- und das Totvolumen zwischen Membran und Detektor gering, so können hinter der Kontaktmembran insbesondere durch schnelles Aufheizen auf die Desorptionstemperatur T_2 selbst mit sehr geringen Absolutmengen, die sich in dem kleinen Membranvolumen sorbiert befinden, kurzzeitighohe Partialdrucke erzeugt werden, die die Partialdrücke der Spurenkomponenten vor der Membran um Größenordnungen übertreffen und das Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors im gleichen Maße verbessern. Mit dem bekannten Eingangskopf können auch schwerflüchtige Substanzen sehr empfindlich und quantitativ erfaßt werden, die sich an einer Oberfläche oder in einer sorbierenden Oberflächenschicht befinden, indem die ausreichend beheizte, robuste und dabei doch möglichst dünne Kontaktmembran direkt in Berührung mit der zu untersuchenden Oberfläche oder Oberflächenschicht gebracht wird.

7

~~-X-~~

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Empfindlichkeit des bekannten Eingangskopfes zu verbessern und ein noch schnelleres und schonenderes Analyseverfahren zu entwickeln.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die im Kennzeichen des Vorrichtungs- und Verfahrensanspruches enthaltenen Merkmale.

Die Kontaktmembran wird so ausgestaltet, daß sie eine möglichst regelmäßige geometrische Form aufweist, beispielsweise rechteckig, quadratisch, fünf-, sechs-, acht- und mehreckig oder kreisförmig, bevorzugt wird die Kontaktmembran kreisförmig ausgestaltet. Das Trägergas wird so geleitet, daß es die Kontaktmembran von den Seitenkanten her zur Mitte hin überstreicht. Dies wird dadurch erreicht, daß das Trägergas zunächst von einem, vorzugsweise zentral angebrachten, Zuführungsrohr an der Unterseite einer Stützplatte für die Kontaktmembran an die Aus senkanten der Kontaktmembran geführt wird und von dort aus zur Mitte der Kontaktmembran hinströmt. Hierzu ist es erforderlich, daß in der geometrischen Mitte der Kontaktmembran eine Abführungsleitung für das Trägergas vorgesehen ist. Wie aus einfachen geometrischen Überlegungen hervorgeht, ist die Funktion eines solchen Systems bevorzugt störungsfrei gewährleistet wenn die Kontaktmembran kreisförmig ausgebildet ist. In diesem

Falle strömt das Trägergas vom Umfang der Kontaktmembran her zum Kreismittelpunkt, wo die Abführungsleitung für das Trägergas unmittelbar bis an die Kontaktmembran heranreicht.

Auf die Kontaktmembran wird eine Sammelfläche aufgebracht, die zur Anreicherung von Spurenkomponenten aus Gas, Flüssigkeiten und Festkörpern geeignet ist. Diese Kontaktmembran muß so beschaffen sein, daß sie die zu analysierenden Bestandteile möglichst selektiv absorbiert. Für viele zu analysierende organische Stoffe hat sich als sorbierende Phase für die Kontaktmembran beispielsweise ein mit Silikongummi belegtes Inertgewebe als zweckmäßig erwiesen. Die Sammelfläche kann aber auch aus Glasfasern, Filterpapier oder Glasfaser-Filterpapier, aus sorbierend belegtem Metallblech oder sorbierend belegten Glasplatten bestehen. Die Oberfläche ist zweckmäßig der Oberflächengestalt der Kontaktmembran angepaßt, wodurch eine möglichst große gemeinsame Kontaktfläche gewährleistet ist.

Die Anwendung des Verfahrens und der Vorrichtung erfolgt in der Weise, daß die Sammelfläche dem zu untersuchenden Medium ausgesetzt ist, beispielsweise der Luft, dem Wasser, der Urin-, Blut-, Speichel-, Schweißprobe, der Haut eines Probanden oder Patienten, einer homogenisierten Lebensmittelprobe, einem Lösungsmittelextrakt, einem Anstrich oder einer anderen festen Oberfläche. Dabei lösen sich jeweils geringe Anteile der zu untersuchenden Spurenkomponente in der Sammelfläche bzw. ihrer Belegungsschicht, die der im Probenmedium vorhandenen Konzentration proportional sind. Die Sammelfläche kann als Filterscheibe ausgelegt sein, an der sich beim Durchsaugen von Luft oder Flüssigkeiten Schwebstoffe und andere Partikel abscheiden. Ist die durchströmte Filterscheibe mit einer sorbierenden Phase belegt, so können auch gasförmige Spurenkomponenten angereichert werden.

9
- 6 -

Zur Analyse der sorbierten oder mechanisch abgeschiedenen Substanzspuren wird die Sammelfläche an die Kontaktmembran geführt und ausgeheizt. Dadurch wird die Sammelfläche bei vielen Anwendungen regeneriert, so daß mehrmalige Verwendung möglich ist. Es ist oft zweckmäßig, die Sammelfläche nach der Probenahme der Desorption der Spurenkomponente mit destilliertem Wasser zu spülen und mittels Tupfer mechanisch abzutrocknen.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung lassen sich zu einem standardisierten, universellen Probenahme- und Probeeinlaßschnellverfahren für die Detektion, Identifikation und quantitative Bestimmung von Spurenkomponenten mittels GC,MS und GC/MS-Kopplung ausgestalten. Die Oberfläche oder Oberflächenschicht, die bekannterweise mit der Kontaktmembran des Eingangskopfes auf vorhandene Kontaminanten untersucht werden kann, wird dabei vorteilhaft so ausgelegt, daß sie als eine wohldefinierte und standardisierte Sammelfläche zur Anreicherung von Spurenkomponenten aus Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern geeignet ist.

Zur quantitativen Auswertung der mit der Sammelfläche erfaßten Spuren als repräsentative Probe müssen in einer dem Fachmann geläufigen Weise außer der Sammelfläche selbst, die beispielsweise hinsichtlich Material, Oberfläche, Belegungsart und Belegungsschichtdicke, Sorptionsselektivität und -kapazität und Wärmekapazität standardisiert sein kann, auch die Temperaturen von Sammelfläche und Kontaktmembran, Einwirkzeit und Einwirkart, z.B. Gas/Flüssigkeit in Ruhe oder strömend, Festkörper pulverisiert oder mit glatter Oberfläche, sowie die Kontaktzeit für die Desorption an der Kontaktmembran so definiert sein, wie es der jeweils geforderten Genauigkeit bei Korrelation der Meßsignalausbeute mit der tatsächlichen im

10
- 4 -

untersuchten Medium herrschenden Konzentration oder Belegungs-dichte adäquat ist.

Die Kontaktmembran kann auch selbst als Sammelfläche dienen.

Eine (mehrere) Sammelfläche(n) kann (können) Bestandteil des Eingangskopfes sein und im Wechsel Sammelphase/Ausheizphase an die Kontaktmembran geführt werden. Eine solche Anordnung eignet sich besonders als Spürsonde zur Luftüberwachung. (Fig.2)

Vorteilhaft ist die Anwendung des Eingangskopfes als Auswertesystem für die Dünnschichtchromatographie (DC). Die DC-Platte wird dabei im einfachsten Fall mit dem DC-Fleck an die Kontaktmembran gebracht.

Ferner bietet das erfindungsgemäße Verfahren eine bequeme Möglichkeit der Kopplung der Flüssigkeits- (LC) und Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Massenspektrometer. Die mit der mobilen Phase eluierenden Fraktionen können einzeln auf Sammelflächen konzentriert und über die Kontaktmembran in die Ionenquelle des MS eingelassen werden.

Für manche Anwendungen ist es vorteilhaft, wenn die Sammelfläche durch spezielle Belegungen zu selektiver Chemiesorption oder zur Derivatisierung bestimmter Komponenten befähigt ist. So werden basische Komponenten, beispielsweise Alkaloide, von einer sauren Belegung selektiv-reversibel sorbiert und Alkohole beim Aufheizen in Gegenwart wasserentziehender Mittel zu besser GC-gängigen Produkten dehydratisiert.

Die Derivatisierung, beispielsweise die Herstellung von Trimethylsilylderivaten, kann bequem in Gegenwart einer unpolar belegten Sammelfläche erfolgen, die das Derivat beim Abkühlen des Reaktionsgemisches wegen seiner geringeren Polarität bevorzugt sorbiert.

M
- 8 -

Schließlich können Bakterien zum Zwecke ihrer Identifikation anhand charakteristischer flüchtiger Bestandteile oder Pyrolyseprodukte durch einfache Abklastschnelltechnik auf eine Sammelfläche übertragen und erfindungsgemäß analysiert werden.

Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung ist es oft zweckmäßig, einen internen Standard zu verwenden.

Sind für ein gegebenes Anwendungsbereich einmal optimale Parameter gefunden, so lassen sich diese mit geringen laborüblichen Mitteln wie Thermostat und Stoppuhr unschwer konstant halten. Der Probenahme/Auswerte-Zyklus ist der automatisierten Steuerung für viele Anwendungen leicht zugänglich.

Fig. 1 beschreibt in Querschnitt und Draufsicht ein Ausführungsbeispiel einer geeigneten Vorrichtung mit einer Kontaktmembran 1, die von einem Trägergas 2 hinterspült ist, und eine Sammelfläche 3, die im Ausführungsbeispiel als eine mit sorbierender Phase, beispielsweise Silikongummi, belegte Inertgeweberonde dargestellt ist. Die Sammelfläche kann auch ein dünnes Glasfaser-Filterpapier, ein sorbierend belegtes Metallblech oder eine Glasplatte sein. Sie kann eine beliebige Oberflächengestalt haben, sie ist zweckmäßig der Oberflächengestalt der Kontaktmembran angepaßt, damit eine möglichst große gemeinsame Kontaktfläche und ein guter Wärme- und Stoffaustausch gewährleistet ist, d.h. das Totvolumen zwischen Sammelfläche und dem nicht dargestellten Detektor 4 sollte klein sein, so daß hohe Konzentrationen im Trägergas aufgebaut werden können.

-9-
12

Die Fig. 3a zeigt eine bevorzugte Ausgestaltung der Sammelfläche, die Fig. 3b-3f zeigen verschiedene Möglichkeiten, wie zu untersuchende Proben auf die Sammelfläche aufgebracht werden können, so die Fig. 3b das Aufbringen der Kontaktmembran auf eine feste Oberfläche, die Fig. 3c und 3d das Auf- bzw. Durchströmen der Sammelfläche mit Gasen, die Fig. 3e das Auftröpfen von Flüssigkeit und die Fig. 3f das Einbringen der Sammelfläche in eine Flüssigkeit.

Die Erfindung bietet ein einfaches, universell verwendbares und extrem schnelles Probenahme- und Probeneinlaßverfahren für die qualitative und quantitative Spurenanalyse mittels Gaschromatographie, Massenspektrometrie und GC/MS-Kopplung. Das Verfahren kann mit besonderem Vorteil bei zahlreichen Routineanwendungen in der Umweltanalytik, Rückstands- und Lebensmittelanalytik, Prozeß- und Qualitätskontrolle, in der medizinisch-klinischen Analytik, Toxikologie, Mikrobiologie, Versuchstierkunde, Pharmakologie, Doping-Kontrolle, Kriminaltechnik und Gerichtsmedizin eingesetzt werden.

Gaschromatographen, Massenspektrometer und GC/MS-Kopplungen, die mit herkömmlichen Injektoren bzw. Einlaßsystemen ausgestattet sind, können unter geringem Aufwand mit der erfindungsmaßen Vorrichtung umgerüstet werden.

13

- 10 -

Eine zweckmäßig selektiv sorbierende, standardisierte Sammelfläche wird dem Gas, der Flüssigkeit oder dem Festkörper zur Probenahme, Anreicherung und gegebenenfalls gezielten chemischen Umsetzung der zu messenden Spurenkomponente durch Kontakt unter definierten Bedingungen ausgesetzt und anschließend zur Analyse des Sorbats und/oder seiner Umsetzungsprodukte an die beheizbare, von einem Trägergas hinterspülte Kontaktmembran des Eingangskopfes eines Analysengerätes geführt. Die dabei von der Sammelfläche quantitativ thermisch desorbierenden Spurenkomponenten gelangen im Zuge eines Lösungs-, Diffusions- und Verdampfungsvorganges durch die Kontaktmembran in das Trägergas und werden von diesem durch eine Probenleitung oder eine gaschromatographische Trennsäule einem Gasanalysator, beispielsweise einem Massenspektrometer (MS), zugeführt. Die Erfindung bietet ein einfaches, universell verwendbares und extrem schnelles Probenahme- und Probeneinlaßverfahren für die qualitative und quantitative Spurenanalyse mittels Gaschromatographie (GC) und GC/MS-Kopplung. Das Verfahren kann mit besonderem Vorteil bei Routineanwendungen in der Umweltanalytik, Rückstands- und Lebensmittelanalytik, Prozess- und Qualitätskontrolle, medizinisch-klinischen Analytik, Toxikologie, Mikrobiologie, Versuchstierkunde, Pharmakologie, Doping-Kontrolle, Kriminaltechnik und Gerichtsmedizin eingesetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

-15-

Nummer:

Int. Cl.³:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

3137765

G 01-N 1/28

23. September 1981

31. März 1983

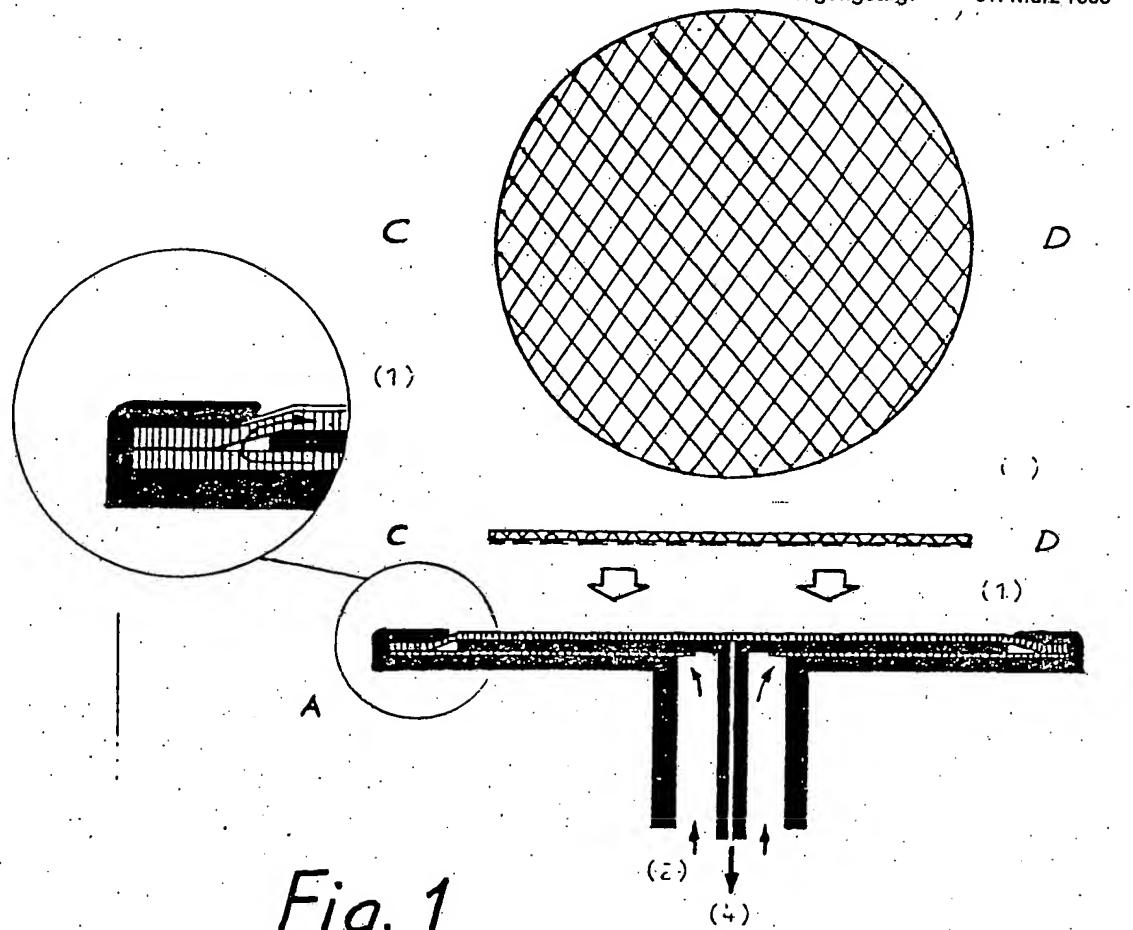
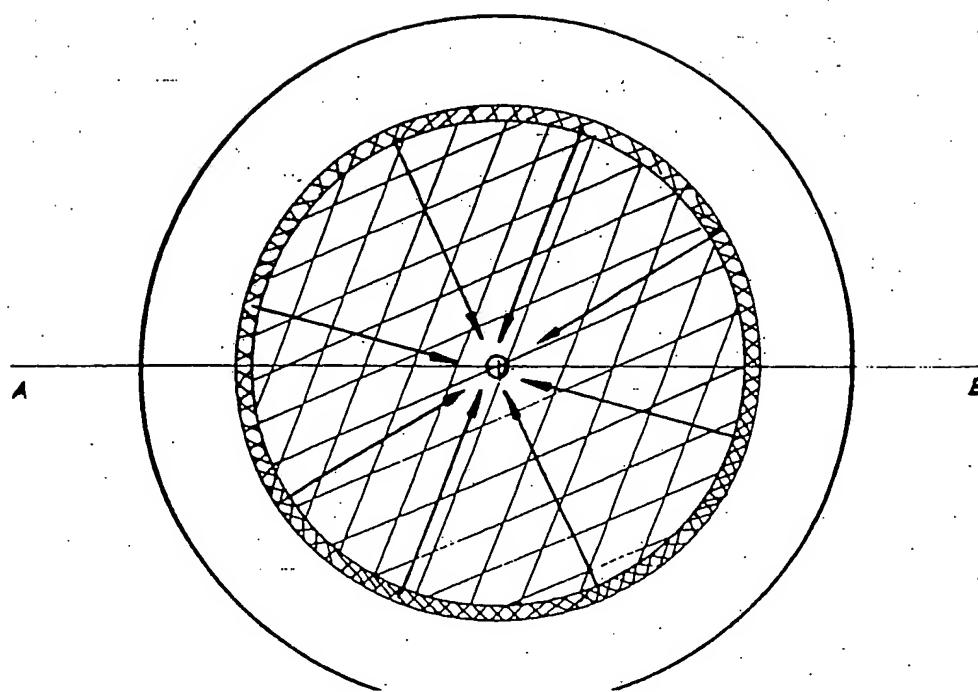


Fig. 1



BEST AVAILABLE COPY

3137765

-14-

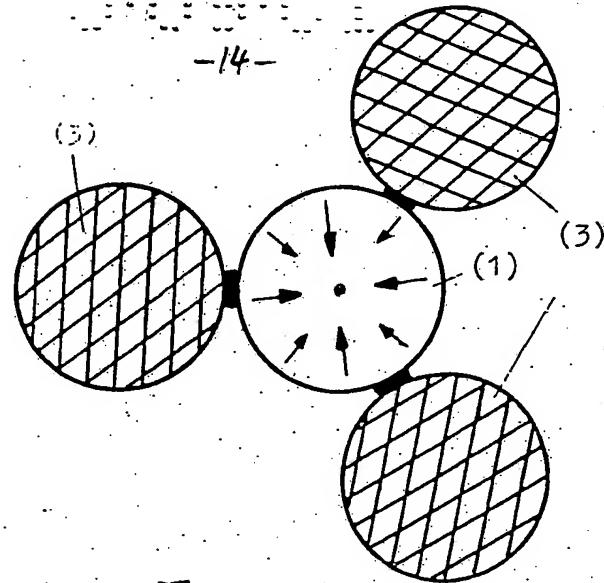


Fig. 2

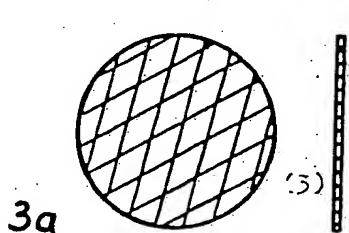
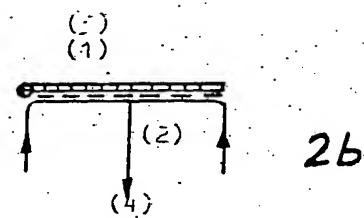
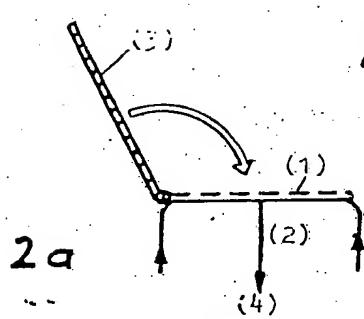
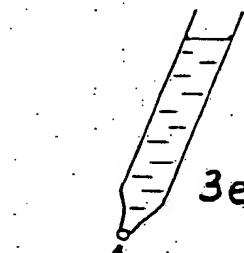
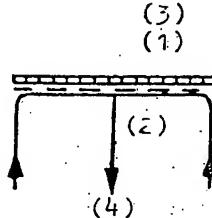
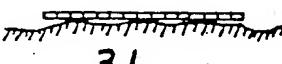
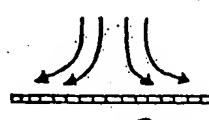
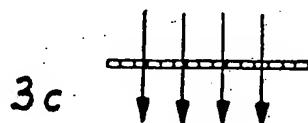


Fig. 3



3f

BEST AVAILABLE COPY